

Flammgeschützte Polyamidformmassen und deren Verwen-  
dung

5 Die Erfindung betrifft halogenfreie flammgeschützte  
Formmassen auf Basis von Mischungen von aliphatischen  
und teilaromatischen Polyamiden, die Salze von Phosphin-  
säuren als Flammschutzmittel enthalten. Weiterhin be-  
trifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemä-  
ßen Polyamidformmassen zur Herstellung von Formkörpern,  
10 insbesondere zu Bauteilen für die Elektro- und Elektro-  
nik-Industrie.

Formmassen auf Basis aliphatischer Polyamide werden auf-  
grund ihres ausgezeichneten Eigenschaftsprofils zur Her-  
15 stellung von Formkörpern in einer Vielfalt von Anwen-  
dungsgebieten verwendet. Insbesondere für Bauteile in  
der Elektro- und Elektronik-Industrie werden Polyamid-

formmassen mit flammhemmenden Eigenschaften gefordert, um ausreichenden Brandschutz zu gewährleisten.

5 Polyamide werden häufig durch Zusatz von Halogenverbindungen flammhemmend ausgerüstet. Halogenhaltige Polyamidformmassen sind neben anderen Nachteilen toxikologisch bedenklich, da sie bei der Entsorgung durch Verbrennen halogenhaltige Substanzen freisetzen. Aus diesem Grund wurden einige halogenfreie Flammenschutzsysteme für Polyamide entwickelt.

10 DE 1 931 387 beschreibt den Zusatz von Rotem Phosphor zu Polyamiden. Derartige Formmassen besitzen eine dunkle Eigenfarbe, was die Möglichkeiten zur Einfärbung erheblich einschränkt. Darüber hinaus sind bei der Herstellung und Verarbeitung von Polyamidformmassen mit Rotem Phosphor als Flammenschutzmittel wegen der Bildung von toxischem Phosphin erhebliche Sicherheitsvorkehrungen notwendig.

20 Aus DE 195 25 873 ist die Verwendung von anorganischen Flammenschutzmitteln, wie z.B. Magnesiumhydroxid bekannt. Für ausreichenden Flammenschutz sind hohe Zusatzmengen erforderlich, was zu Formmassen mit reduzierter Festigkeit und hoher Sprödigkeit führt.

25 Stickstoffhaltige Flammenschutzmittel, wie z.B. Melamin-cyanurat, sind unter anderen in EP 0 614 933 beschrieben. In Polyamiden, insbesondere in mit Glasfasern verstärkten Formulierungen besitzen sie eine eingeschränkte Wirksamkeit.

Für Glasfaser-verstärkte Polyamidformmassen werden unter anderen in EP 0 782 599 Phosphor/Stickstoff-haltige Flammenschutzsysteme, wie z.B. Melamin-Polyphosphat vorgeschlagen. Für eine Brandklassierung nach UL94 von V0 sind Zusatzmengen von mindestens 25 Gew.-% notwendig, was Formmassen mit niedriger und nicht für jede Anwendung ausreichender Bruchdehnung liefert.

Als weitere Gruppe von halogenfreien Flammenschutzmitteln werden Phosphorverbindungen vorgeschlagen. So ist aus EP 0 792 912 die Verwendung von Calcium- und Aluminiumsalzen der Phosphin- und Diphosphinsäuren als Flammenschutzmittel für Polyamide beschrieben. Als besonders geeignete Polyamide werden Polyamid 6 und Polyamid 66 genannt. Daraus hergestellte Formmassen erreichen bei einer Zusatzmenge von 30 Gew.-% gemäß UL94 die Brandklasse V0 bei einer Probekörperdicke von 1.2 mm. Die Notwendigkeit hoher Dosierungen dieser Phosphinate wird auch in EP 1 024 167 A1 aufgezeigt. Wie aus Tabelle 1 der EP 1 024 167 zu entnehmen ist, sind für Glasfaser-verstärktes Polyamid 6 weit über 20 Gew.-%, für Glasfaserverstärktes Polyamid 66 über 30 Gew.-% an Aluminium-Phosphinat erforderlich, um eine UL94-Klassifizierung von V0 zu erreichen. Derartig hohe Zusatzmengen wirken sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften aus. Sind die Formmassen infolge niedriger Bruchdehnung spröde, kann dies beispielsweise bei Bauteilen mit Schnappverbindungen, wie sie in der Elektroindustrie vielfach hergestellt werden, zu Problemen führen. Die Bauteile gehen üblicherweise nach der Spritzgussherstellung innert kurzer Zeit, d.h. ohne Konditionierung in die Montage, wo es zu erheblichen Störungen

kommt, wenn diese Schnappverbindungen wegen der Sprödigkeit des Materials abbrechen. Um dies auszuschließen, werden für diese Anwendungen Formmassen mit einer Bruchdehnung im spritzfrischen Zustand von mindestens 2% gefordert.

Ausgehend hiervon ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine neue Polyamidformmasse vorzuschlagen, die in ihren mechanischen Eigenschaften, insbesondere in ihrer Bruchdehnung gegenüber dem Stand der Technik, insbesondere gegenüber den Polyamidformmassen der EP 1 024 167 deutlich verbessert ist. Die Polyamidmasse soll weiterhin die Forderungen nach der Brandklasse V0 gemäß UL94 bei einer Prüfkörperdicke von max. 0,8 mm erfüllen.

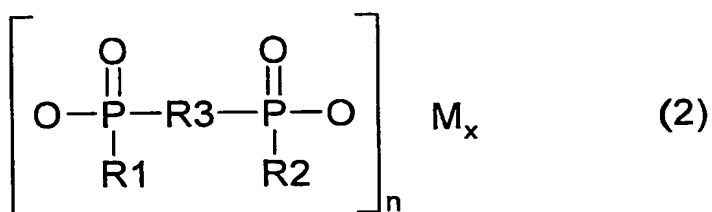
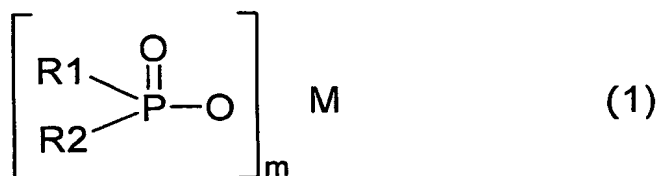
Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die in Anspruch 1 definierten Formmassen die Herstellung von Formkörper mit verbesserten mechanischen Eigenschaften insbesondere mit einer Bruchdehnung im spritzfrischen Zustand von mindestens 2 % ermöglichen. Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich weiterhin dadurch aus, dass gegenüber dem Stand der Technik deutlich niedrige Zusatzmengen an Salzen von Phosphinsäure als Flamm- schutzmittel eingesetzt werden können und dass trotzdem eine Brandklassierung gemäß UL94 von V0 erreicht wird. Erfindungsgemäß wird dieser Effekt offensichtlich dadurch erreicht, dass bei den Formmassen der Erfindung auf Basis von aliphatischen Polyamiden ein Teil des

aliphatischen Polyamins durch ein teilaromatisches Polyamid ersetzt wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine flammgeschützte Polyamidformmasse bestehend aus

- a) 20 - 80 Gew.-% eines oder mehrerer aliphatischer Polyamide
- b) 1 - 40 Gew.-% eines oder mehrerer teilaromatischer Polyamide
- c) 1 - 30 Gew.-% eines Flammenschutzmittels enthaltend ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere



worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl,

	R <sup>3</sup>	C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Alkylen, linear oder verzweigt, C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Arylen, -Alkylarylen oder Arylalkylen;
5	M	Metallion aus der 2. oder 3. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems;
	m	2 oder 3;
	n	1 oder 3;
	x	1 oder 2

10

bedeuten,

- d) 5 - 60 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen
- 15 e) 0.05 - 10 Gew.-% üblicher Additive, bestehend aus Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel, Antidripping-Mittel, Farbstoffen, Pigmenten, etc.

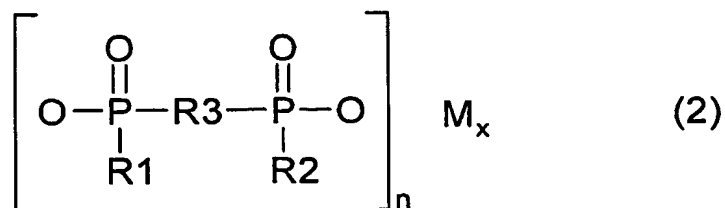
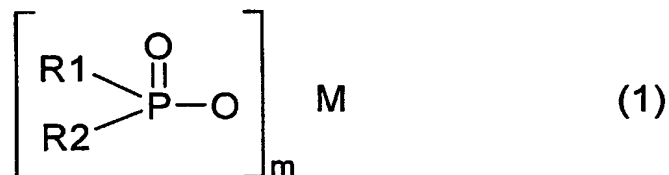
20 Als erfindungsgemäße aliphatische Polyamide (a) können Homopolyamide und Copolyamide eingesetzt werden, deren wiederkehrende Einheiten sich von aliphatischen Aminen und aliphatischen Dicarbonsäuren oder von Aminocarbonsäuren ableiten, wobei diese Aminocarbonsäuren auch in

25 Form ihrer Lactame zum Einsatz kommen können. Typische Vertreter sind Polyamid 6, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 66, Polyamid 66/6, Polyamid 46.

30 Als erfindungsgemäße teilaromatische Polyamide (b) können entweder Homopolyamide oder Copolyamide eingesetzt werden, deren wiederkehrende Einheiten aus Dicarbonsäuren und Diaminen sowie aus Aminocarbonsäuren bzw. der

entsprechenden Lactame abgeleitet sind. Geeignete Dicarbonsäuren sind aromatische und aliphatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodekandicarbonsäure und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure. Geeignete Diamine sind aliphatische und cycloaliphatische Diamine wie beispielsweise Hexa-methylen-diamin, Nonamethylen-diamin, Dekamethylen-diamin, Dodekamethylen-diamin, 2-Methylpentamethylen-diamin, 1,4-Cyclohexandiamin, Di-(4-diaminocyclo-hexyl)-methan, Di-(3-methyl-4-aminocyclohexyl)-methan, sowie Diamine mit aromatischen Gruppen wie m-Xylylendiamin und p-Xylylendiamin. Geeignete Aminocarbonsäuren sind Aminocapronsäure, Aminoundecansäure und Aminolaurinsäure. Typische Vertreter sind Polyamid 6I, Polyamid 6T/6I, Polyamid 6T/6, Polyamid 6T/66, Polyamid 6T/6I/66, Polyamid 9T, Polyamid 10T, Polyamid 12T, Polyamid 6T/12, Polyamid MXD6.

Bei den Flammenschutzmitteln (c) gemäß der Erfindung handelt es sich um Salze der Phosphinsäure der Formel (I) und/oder der Diphosphinsäure der Formel (II)



worin

$R^1, R^2$  gleich oder verschieden sind und  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl,

$R^3$   $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylen, linear oder verzweigt,  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylen, -Alkylarylen oder Arylalkylen;

M Metallion aus der 2. oder 3. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems;

m 2 oder 3;

n 1 oder 3;

x 1 oder 2

bedeuten, und/oder deren Polymere.

Geeignete Phosphinsäuren für die Herstellung der erfindungsgemäßen Phosphinsäuresalze sind beispielsweise Dimethylphosphinsäure, Ethyl-methylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Methyl-n-propylphosphinsäure, Methandi(methylphosphinsäure), Ethan-1,2-di(methylphosphinsäure), Hexan-1,6-di(methylphosphinsäure), Benzol-1,4-di(methyl-phosphinsäure), Methyl-phenyl-phosphinsäure, Diphenylphosphinsäure.

Die erfindungsgemäßen Phosphinsäuresalze können nach bekannten Methoden, wie sie beispielsweise in EP 0 699 708 beschrieben sind, hergestellt werden. Die Phosphinsäuren werden dabei in wässriger Lösung mit Metallcarbonaten, Metallhydroxiden oder Metalloxiden umge-



setzt, wobei im Wesentlichen monomere, je nach Reaktionsbedingungen unter Umständen auch polymere Phosphinsäuresalze entstehen.

5 Die Phosphinsäuresalze gemäß den Formeln (I) und (II) können Ionen von Metallen aus der 2. oder 3. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems enthalten, bevorzugt werden die Calcium- und Aluminium-Salze der Phosphinsäuren. Diese Phosphinsäuresalze können auch in Form ihrer  
10 Gemische eingesetzt werden. Sie werden bevorzugt in Pulverform angewendet, um bei der Einarbeitung in das Polymere eine gute Dispergierung zu erzielen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Komponenten  
15 c) 1 - 30, bevorzugt 5 - 25, besonders bevorzugt 8 - 20 Gew.-% des Phosphinsäuresalzes der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere.

20 Als Komponente d) können die erfindungsgemäßen Formmassen 5 - 60 Gew.-% an faser- oder teilchenförmigen Füllstoffen oder deren Mischungen enthalten. Als Beispiele für faserförmige Füllstoffe seien faserförmige Verstärkungsmittel wie Glasfasern, Kohlenstofffasern, Aramidfasern, Kaliumtitanatwhisker genannt, wobei Glasfasern bevorzugt sind. Die Einarbeitung der Glasfasern in die  
25 Formmassen kann entweder in Form endloser Stränge (Rovings) oder in geschnittener Form (Kurzglasfasern) erfolgen. Zur Verbesserung der Verträglichkeit mit den  
30 Polyamiden können die verwendeten Glasfasern mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Der

Durchmesser der üblicherweise verwendeten Glasfaser liegt im Bereich von 6 - 20  $\mu\text{m}$ .

5 Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich unter anderen Glaskugeln, Kreide, gepulverter Quarz, Talkum, Wollastonit, Kaolin, Glimmer.

10 Übliche Additive als Komponente e) sind beispielsweise Wärmeschutzmittel, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, Antdripping-Mittel.

15 Die erfindungsgemäßen flammgeschützten Polyamidformmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Dazu werden die Bestandteile in einem Compoundieraggregat, z.B. ein Doppelschneckenextruder, homogenisiert. Ein übliches Vorgehen besteht darin, die Komponenten a) bis e) einzeln oder vorgemischt über separate Dosieranlagen in das Compoundieraggregat einzubringen.

20 Die Homogenisierung in der Polymerschmelze erfolgt bei Temperaturen, die je nach Schmelzpunkt des teilaromatischen Polyamids bei 200 - 350°C liegen. Die Schmelze wird üblicherweise als Strang abgezogen, gekühlt und granuliert.

25 Die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich zur Herstellung von Formkörpern nach dem Spritzgussverfahren.

30 In den Beispielen wurden folgende Ausgangsstoffe zur Herstellung erfindungsgemäßer Formmassen eingesetzt:

Komponente a)

Polyamid a1: Polyamid 6, relative Viskosität  
(1% in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 2.75

Polyamid a2: Polyamid 66, relative Viskosität  
(1% in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 2.67

5

## Komponente b)

Polyamid b1: Polyamid 6I/6T mit einem Verhältnis  
von Isophthalsäure zu Terephthalsäure  
von 67:33, relative Viskosität  
(0.5% in m-Kresol) = 1.72

10

Polyamid b2: Polyamid 6T/66 mit einem molaren  
Verhältnis von Terephthalsäure zu  
Adipinsäure von 55:45, relative Viskosität  
(0.5% in m-Kresol) = 1.69

15

Polyamid b3: Polyamid 6T/6I mit einem Verhältnis  
von Terephthalsäure zu Isophthalsäure  
von 70:30, relative Viskosität  
(0.5% in m-Kresol) = 1.135

Polyamid b4: Polyamid MXD6, relative Viskosität  
(0.5% in m-Kresol) = 1.85

20

## Komponente c)

Aluminium-Diethylphosphinat

Calcium-Methyl-propylphosphinat

25

## Komponente d)

Standard-Glasfaser für Polyamide, Faserlänge 4.5mm,  
Durchmesser 10µm

30

## Komponente e)

Irganox 1098 (Ciba Specialities)

Ca-Stearat

Beispiele

5

Die Ausgangsstoffe wurden in den in Tabelle 1 aufgeführten Mengen, die jeweils in Gew.-% angegeben sind, mittels eines ZSK30 Zweischncken-Extruders von Werner & Pfleiderer zu den entsprechenden Formmassen compoundingiert. Die Komponenten a), b) und e) wurden vorgemischt und so wie Komponente c) über Dosierwaagen in die Einzugszone des Extruder gefördert. Die Glasfasern wurden über einen Side-Feeder zugeführt. Die Homogenisierung der Komponenten erfolgte bei Temperaturen von 260-  
310 °C.

10

15

Die Formmassen wurden als Strang ausgetragen, in einem Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert. Das Granulat wurde auf einen Feuchtegehalt von unter 0.08 % getrocknet und auf einer Spritzgussmaschine zu Prüfkörpern verarbeitet. Es wurden daran folgende Prüfungen durchgeführt:

20

25

30

- Brandtest nach UL-94 an Prüfkörpern mit einer Dicke von 0.4, 0.8 oder 1.6 mm nach üblicher Konditionierung
- Elastizitätsmodul nach ISO 527, spritzfrisch
- Bruchdehnung nach ISO 527, spritzfrisch
- Bruchspannung nach ISO 527, spritzfrisch
- Schlagzähigkeit bei 23 °C nach ISO 179/1eU, spritzfrisch

Tabelle 1

5

		Vergleichs- beispiel 1	Beispiel 1	Beispiel 2
<u>Zusammensetzung Gew.%</u>				
Polyamid a1				
Polyamid a2		39.4	43.0	47.4
Polyamid b1			14.4	
Polyamid b2				
Polyamid b3				8
Polyamid b4				
Al-Diethylphosphinat		30	12	14
Ca-Mehyl-propylphosphinat				
Glasfaser		30	30	30
Irganox 1098		0.25	0.25	0.25
Ca-Stearat		0.35	0.35	0.35
<u>Prüfungen</u>				
Brandtest UL-94	Klassierung			
0.4 mm			V-0	
0.8 mm		n.k.	V-0	V-0
1.6 mm		V-2		V-0
Elastizitätsmodul	MPa	10600	10900	10600
Bruchspannung	MPa	130	147	135
Bruchdehnung	%	1.7	3.1	2.3
Schlagzähigkeit	kJ/m <sup>2</sup>	49	52	48

Tabelle 2

5

		Vergleichs- beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
<u>Zusammensetzung Gew. %</u>				
Polyamid a1		39.4	40.0	18.7
Polyamid a2				18.7
Polyamid b1				
Polyamid b2			10	
Polyamid b3				
Polyamid b4				12
Al-Diethylphosphinat				
Ca-Methyl-propylphosphinat		25	14	15
Glasfaser		35	35	35
Irganox 1098		0.25	0.25	0.25
Ca-Stearat		0.35	0.35	0.35
<u>Prüfungen</u>				
Brandtest UL-94	Klassierung			
0.4 mm			V-0	
0.8 mm		n.k.	V-0	V-0
1.6 mm		V-1		V-0
Elastizitätsmodul	MPa	11000	10900	10500
Bruchspannung	MPa	140	152	145
Bruchdehnung	%	1.8	2.9	2.8
Schlagzähigkeit	kJ/m <sup>2</sup>	50	52	58

## Patentansprüche

10

1. Flammgeschützte Polyamidformmassen bestehend aus

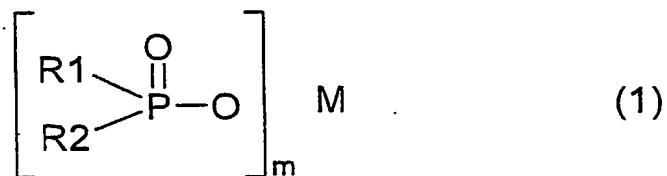
a) 20 - 80 Gew.-% eines oder mehrerer aliphatischer Polyamide

15

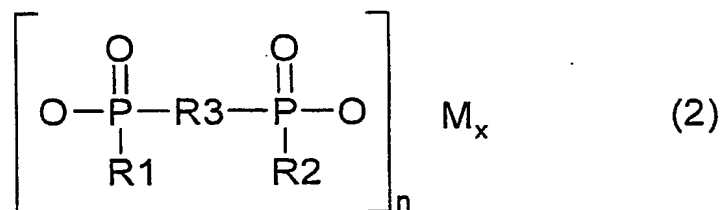
b) 1 - 40 Gew.-% eines oder mehrerer teilaromatischer Polyamide

c) 1 - 18 Gew.-% eines Flammenschutzmittels enthaltend ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere

20



25



30

worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl,

35

5	R <sup>3</sup>	C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Alkylen, linear oder verzweigt, C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Arylen, -Alkylarylen oder Arylalkylen;
	M	Metallion aus der 2. oder 3. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems;
10	m	2 oder 3;
	n	1 oder 3;
	x	1 oder 2

bedeuten,

15

- d) 5 - 60 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen
- e) 0.05 - 10 Gew.-% Additive

20

wobei die Summe aus den Anteilen a) bis e) 100 Gew.-% ergibt.

2. Flammgeschützte Polyamidformmassen, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5-15 Gew.-%, des Flammenschutzmittels enthält.

25

3. Flammgeschützte Polyamidformmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die aliphatischen Polyamide a) aus der Gruppe, gebildet durch Homo- und Copolyamide, deren wiederkehrende Einheiten sich von aliphatischen Aminen, aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder aliphatischen Aminocarbonsäuren ableiten, wobei die Aminocarbonsäuren auch in Form ihrer Lactame zum Einsatz kommen können, ausgewählt sind.

30

35



- 5        4. Flammgeschützte Polyamidformmasse nach mindestens  
einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
dass die teilaromatischen Polyamide b) aus der Grup-  
pe, gebildet durch Polyamide, deren wiederkehrende  
Einheiten abgeleitet sind von mindestens einer aro-  
10        matischen Dicarbonsäure, gegebenenfalls einer oder  
mehrerer aliphatischer Dicarbonsäuren und einem oder  
mehrerer aliphatischer und/oder cycloaliphatischer  
Diamine, ausgewählt sind.
- 15        5. Flammgeschützte Polyamidformmasse nach mindestens  
einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
dass die teilaromatischen Polyamide b) aus der Grup-  
pe, gebildet durch Polyamide, deren wiederkehrende  
Einheiten abgeleitet sind von mindestens einer  
20        aliphatischen Dicarbonsäure, gegebenenfalls einer  
oder mehrerer aromatischer Dicarbonsäuren und  
p-Xylylendiamin und/oder m-Xylylendiamin, ausgewählt  
sind.
- 25        6. Flammgeschützte Polyamidformmasse nach mindestens  
einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,  
dass die teilaromatischen Polyamide b) aus der Grup-  
pe, gebildet durch Polyamide, deren wiederkehrende  
Einheiten abgeleitet sind von Terephthalsäure  
30        und/oder Isophthalsäure und gegebenenfalls Adipin-  
säure sowie Hexamethyldiamin, ausgewählt sind.
- 35        7. Flammgeschützte Polyamidformmasse nach mindestens  
einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,  
dass als Flammschutzmittel c) ein Phosphinsäuresalz  
der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der

- 5            Formel (II) und/oder deren Polymere, worin M für  
             Calcium- oder Aluminium-Ionen steht, eingesetzt  
             wird.
- 10           8.    Flammgeschützte Polyamidformmasse nach einem der An-  
             sprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das  
             Additiv ausgewählt ist aus Stabilisatoren, Verarbei-  
             tungshilfsmittel, Anti-Dripping-Mittel, Farbstoffe  
             und/oder Pigmente.
- 15           9.    Verwendung der flammgeschützten Formmassen nach ei-  
             nem der Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.
- 20           10.    Verwendung der flammgeschützten Formmassen nach An-  
             spruch 9 zur Herstellung von Formkörpern, die die  
             Forderung nach Brandklasse V0 gemäß UL94 bei einer  
             Prüfkörperdicke von max. 0.8 mm erfüllen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/011154

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08L77/00 C08L77/10 C08K5/5313 C08K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/28953 A (TUMMERS DANIEL JOSEPH MARIA ; DSM NV (NL); STEENBAKKERS MENTING HENRIC) 11 April 2002 (2002-04-11) claims 1-17 page 6, lines 20-25 page 7, lines 1-6 tables 1,2	1-10
Y	EP 0 792 912 A (HOECHST AG) 3 September 1997 (1997-09-03) cited in the application claims page 3, lines 5-50 page 5, lines 25-45	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 December 2004

Date of mailing of the international search report

09/12/2004

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dury, 0

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/011154

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 024 167 A (CLARIANT GMBH) 2 August 2000 (2000-08-02) cited in the application claim 1 paragraph '0055! tables 1,3,5,8 -----	1-10
Y	EP 0 345 486 A (BASF AG) 13 December 1989 (1989-12-13) claims 1-6 page 2, lines 38-41 page 3, lines 35-50; table 1 -----	1-10
Y	EP 0 592 942 A (KISHIMOTO SANGYO CO) 20 April 1994 (1994-04-20) claim 1 page 2, line 56 - page 3, line 11 page 3, lines 23-46 page 5, lines 20-32 tables 1-5 -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011154

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0228953	A	11-04-2002	NL 1016340 C2	08-04-2002
			AU 1108802 A	15-04-2002
			CA 2424757 A1	11-04-2002
			EP 1322702 A1	02-07-2003
			JP 2004510863 T	08-04-2004
			MX PA03002880 A	24-06-2003
			WO 0228953 A1	11-04-2002
			US 2004021135 A1	05-02-2004
EP 0792912	A	03-09-1997	DE 19607635 A1	04-09-1997
			DE 59705125 D1	06-12-2001
			EP 0792912 A2	03-09-1997
			JP 9235465 A	09-09-1997
			US 5773556 A	30-06-1998
EP 1024167	A	02-08-2000	DE 19960671 A1	07-09-2000
			EP 1024167 A1	02-08-2000
			JP 2000219772 A	08-08-2000
			US 6547992 B1	15-04-2003
EP 0345486	A	13-12-1989	DE 3817279 A1	30-11-1989
			DE 58903322 D1	04-03-1993
			EP 0345486 A2	13-12-1989
			ES 2053863 T3	01-08-1994
			JP 2070753 A	09-03-1990
EP 0592942	A	20-04-1994	JP 3373872 B2	04-02-2003
			JP 6122818 A	06-05-1994
			JP 3328336 B2	24-09-2002
			JP 6122819 A	06-05-1994
			DE 69317619 D1	30-04-1998
			DE 69317619 T2	23-07-1998
			EP 0592942 A1	20-04-1994
			HK 1014196 A1	24-11-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011154

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L77/00 C08L77/10 C08K5/5313 C08K7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/28953 A (TUMMERS DANIEL JOSEPH MARIA ; DSM NV (NL); STEENBAKKERS MENTING HENRIC) 11. April 2002 (2002-04-11) Ansprüche 1-17 Seite 6, Zeilen 20-25 Seite 7, Zeilen 1-6 Tabellen 1,2	1-10
Y	EP 0 792 912 A (HOECHST AG) 3. September 1997 (1997-09-03) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Seite 3, Zeilen 5-50 Seite 5, Zeilen 25-45	1-10

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dury, O

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011154

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 024 167 A (CLARIANT GMBH) 2. August 2000 (2000-08-02) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 Absatz '0055! Tabellen 1,3,5,8 -----	1-10
Y	EP 0 345 486 A (BASF AG) 13. Dezember 1989 (1989-12-13) Ansprüche 1-6 Seite 2, Zeilen 38-41 Seite 8, Zeilen 35-50; Tabelle 1 -----	1-10
Y	EP 0 592 942 A (KISHIMOTO SANGYO CO) 20. April 1994 (1994-04-20) Anspruch 1 Seite 2, Zeile 56 - Seite 3, Zeile 11 Seite 3, Zeilen 23-46 Seite 5, Zeilen 20-32 Tabellen 1-5 -----	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011154

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0228953 A	11-04-2002	NL 1016340 C2	08-04-2002
		AU 1108802 A	15-04-2002
		CA 2424757 A1	11-04-2002
		EP 1322702 A1	02-07-2003
		JP 2004510863 T	08-04-2004
		MX PA03002880 A	24-06-2003
		WO 0228953 A1	11-04-2002
		US 2004021135 A1	05-02-2004
EP 0792912 A	03-09-1997	DE 19607635 A1	04-09-1997
		DE 59705125 D1	06-12-2001
		EP 0792912 A2	03-09-1997
		JP 9235465 A	09-09-1997
		US 5773556 A	30-06-1998
EP 1024167 A	02-08-2000	DE 19960671 A1	07-09-2000
		EP 1024167 A1	02-08-2000
		JP 2000219772 A	08-08-2000
		US 6547992 B1	15-04-2003
EP 0345486 A	13-12-1989	DE 3817279 A1	30-11-1989
		DE 58903322 D1	04-03-1993
		EP 0345486 A2	13-12-1989
		ES 2053863 T3	01-08-1994
		JP 2070753 A	09-03-1990
EP 0592942 A	20-04-1994	JP 3373872 B2	04-02-2003
		JP 6122818 A	06-05-1994
		JP 3328336 B2	24-09-2002
		JP 6122819 A	06-05-1994
		DE 69317619 D1	30-04-1998
		DE 69317619 T2	23-07-1998
		EP 0592942 A1	20-04-1994
		HK 1014196 A1	24-11-2000